

⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift

⑪ DE 3247736 A1

⑳ Aktenzeichen: P 32 47 736.8

㉑ Anmeldetag: 23. 12. 82

㉒ Offenlegungstag: 5. 7. 84

⑤ Int. Cl. 3:

C 08 L 27/06

C 08 K 5/10

C 08 K 5/20

C 08 K 5/37

DE 3247736 A1

⑦ Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:

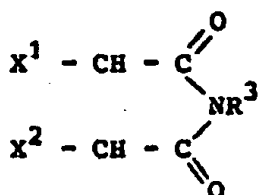
Upadek, Horst, Dr., 4006 Erkrath, DE; Erwied,  
Werner, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Wegemund,  
Bernd, Dr., 5657 Haan, DE

PTO 2003-2923

S.T.I.C. Translations Branch

⑤ Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen

Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen enthalten auf  
100 Gewichtsteile Polymerisat 0,2 bis 5 Gewichtsteile minde-  
stens einer Verbindung der Formeln I und II,



in denen X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff  
oder die SH-Gruppe bedeuten, wobei mindestens einer der  
Substituenten X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> eine SH-Gruppe darstellt und in  
denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> geradkettige oder verzweigte Alkylreste  
mit 5-22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

ORIGINAL INSPECTED

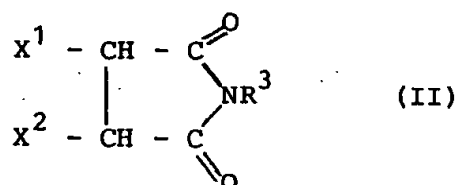
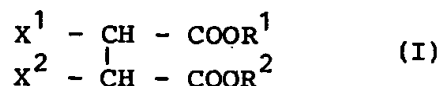
BUNDESDRUCKEREI 05. 84 408 027/115

12/70

DE 3247736 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formeln I und II,

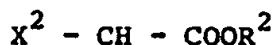


in denen  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder die SH-Gruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  eine SH-Gruppe darstellt und in denen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 5 - 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

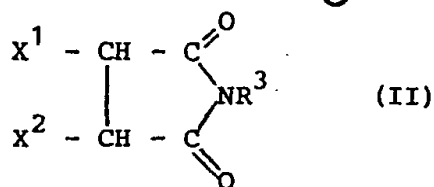
2. Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend übliche Gleitmittel und andere übliche Verarbeitungshilfsmittel sowie eine Stabilisatorkombination aus (1) Primärstabilisatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylaten und Metallphenolaten und (2) Costabilisatoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formeln I und II als Costabilisatoren enthalten.

3. Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,2 bis 5 Gewichtsteile Verbindungen der Formeln I und II enthalten.

- 30



• • •



in denen  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder die SH-Gruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  eine SH-Gruppe darstellt, und in denen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthält.

9. Stabilisatorkombination. nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln I und II  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  geradkettige Alkylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen.

10. Stabilisatorkombination. nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 1 Gewichtsteil der Verbindungen der Formeln I und II 0,5 bis 10 Gewichtsteile Calciumseifen und/oder 0,5 bis 10 Gewichtsteile Bariumseifen und/oder 0,5 bis 10 Gewichtsteile Zinkseifen enthält, wobei sich die Seifen von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten.

11. Stabilisatorkombination nach den Ansprüchen 8 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 1 Gewichtsteil der Verbindungen der Formeln I und II 0,2 bis 20 Gewichtsteile eines synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltenden, feinteiligen Natriumalumosilikats enthält, das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung  $0,7 \text{ bis } 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$  hat, enthält.

12. Stabilisatorkombination nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Natriumalumosilikat ein Teil der Natriumionen durch Calciumionen ersetzt ist.

23 10 82

3247736

4000 Düsseldorf, den 21. Dezember 1982  
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente  
Dr. Gla/B

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6682

"Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen"

Die Erfindung betrifft stabilisierte thermoplastische  
5 Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid oder im wesent-  
lichen Vinylchlorid enthaltenden Polymerisaten.

Bei der formgebenden Verarbeitung von thermoplastischen  
Polymerisaten zu Rohren, Flaschen, Profilen, Folien  
10 und dergleichen, beispielsweise durch Extrudieren, Spritz-  
gießen, Blasen, Tiefziehen und Kalandrieren, kann bei den  
dabei auftretenden hohen Temperaturen leicht ein Abbau  
des Kunststoffs eintreten. Dies führt zu unerwünschten  
Verfärbungen und zu einer Minderung der mechanischen  
15 Eigenschaften. Aus diesem Grund setzt man den Polymeri-  
saten vor der Warmverformung Stabilisatoren zu, die einem  
solchen Abbau entgegenwirken. Für Polyvinylchlorid und  
im wesentlichen Vinylchlorid enthaltende Mischpolymeri-  
sate setzt man als Wärmestabilisatoren vor allem anorga-  
20 nische und organische Bleisalze, organische Antimonverbin-  
dungen, Organozinnverbindungen sowie Cadmium-/Bariumcarbo-  
xylate und -phenolate ein. Die genannten Metallverbin-  
dungen werden gewöhnlich als Primärstabilisatoren be-  
zeichnet; zur Verbesserung ihrer Wirksamkeit setzt man  
25 ihnen häufig Sekundär- oder Costabilisatoren zu. Weitere  
Einzelheiten über die für Vinylchloridpolymerisate ge-  
bräuchlichen Wärmestabilisatoren können der einschlägigen  
Literatur entnommen werden, beispielsweise der Encyclo-  
pedia of Polymer Science and Technology, Band 12,  
30 New York, London, Sydney, Toronto 1970, Seiten 737 bis  
768.

Die genannten Stabilisatoren zeigen in der Praxis eine

...

BAD ORIGINAL

durchaus befriedigende Wirkung. Gegen den Einsatz von Blei- Antimon- und Cadmiumverbindungen bestehen jedoch gewisse Bedenken, insbesondere solche toxikologischer Art. Eine Reihe von Organozinnverbindungen ist toxikologisch unbedenklich, ihrem breiten Einsatz steht jedoch ihr hoher Preis entgegen. Aus diesem Grunde sucht man schon seit langem, diese Verbindungen durch weniger bedenkliche und preisgünstigere Substanzen zu ersetzen. In diesem Zusammenhang ist man dazu übergegangen, als

10 Primärstabilisatoren fettsaure Salze, aromatische Carboxylate und Phenolate der Metalle Calcium, Barium, Zink und Aluminium zu verwenden, die gegebenenfalls durch Costabilisatoren wie z.B. organische Phosphite, Imino-

15 verbindungen, Epoxyverbindungen, mehrwertige Alkohole oder 1,3-Diketone ergänzt werden. Diese neueren Stabilisatorsysteme sind jedoch in mehr oder minder großem Maße mit dem Mangel behaftet, daß sie den zu stabilisierenden Formmassen eine zu geringe Anfangsstabilität und/oder eine zu geringe Langzeitstabilität verleihen. Es besteht

20 daher ein Bedürfnis nach Substanzen, mit deren Hilfe sich die Anfangs- und/oder Langzeitwirkung derartiger Stabilisatorsysteme entscheidend verbessern läßt.

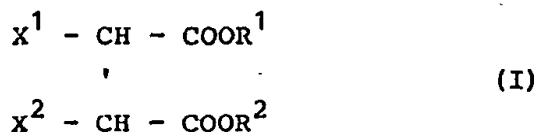
Es wurde gefunden, daß sich Dialkylester und Alkylimide der Mercaptobernsteinsäure und der 2,3-Dimercaptobern-

25 steinsäure mit Erfolg zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid-Formmassen verwenden lassen. Es wurde insbesondere festgestellt, daß diese Mercaptoverbindungen in der Lage sind, die stabilisierende Wirkung von Primärstabilisatoren auf Basis von Seifen, aromatischen

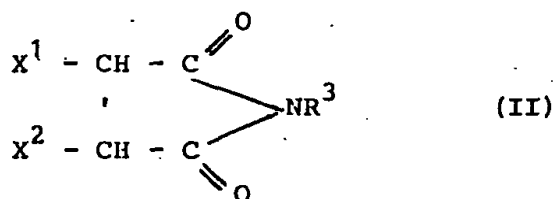
30 Carboxylaten und Phenolaten der Metalle Calcium, Barium, Zink und Aluminium, in nicht vorhersehbarem Maße zu erhöhen, wobei vor allem die günstige Auswirkung der Mercaptoverbindungen auf die Anfangsstabilität der Polyvinylchlorid-Formmassen hervorzuheben ist.

...

Gegenstand der Erfindung sind demnach stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen, die mindestens eine Verbindung der Formeln I und II



5



enthalten, in denen  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder die SH-Gruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  eine SH-Gruppe darstellt und in denen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  geradkettige oder  
10 verzweigte Alkylreste mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere auch stabilisierte Formmassen, die neben üblichen Gleitmitteln und anderen üblichen Verarbeitungshilfsmitteln eine Stabilisatorkombination aus (1) Primärstabilisatoren ausgewählt  
15 aus der aus Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylaten und Metallphenolaten bestehenden Gruppe und (2) Verbindungen der Formeln I und II als Costabilisatoren enthalten.

20 Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung Stabilisatorkombinationen für Polyvinylchlorid-Formmassen, die Primärstabilisatoren ausgewählt aus der aus Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylaten und Metallphenolaten bestehenden Gruppe und mindestens einer Verbindung der  
25 Formeln I und II als Costabilisatoren und gegebenenfalls übliche Gleitmittel und andere übliche Verarbeitungshilfs-

...

mittel enthalten.

In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Polyvinylchlorid-Formmassen bzw. die Stabilisatorkombinationen Verbindungen der Formeln I und II, in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  5 geradkettige Alkylreste mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Die Verbindungen der Formeln I und II stellen bekannte Substanzen dar, die nach gängigen Methoden der organischen Synthese erhalten werden können.

- 10 Die durch die Formel I definierten Dialkylester der Mercaptobernsteinsäure und der 2,3-Dimercaptobernsteinsäure werden zweckmäßigerweise durch Veresterung der mercaptosubstituierten Bernsteinsäuren mit geradkettigen und verzweigten Alkanolen mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- 15 gegebenenfalls in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren nach den für die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen üblichen Verfahren (siehe hierzu beispielsweise Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, Stuttgart 1952, Seiten 516 - 528) hergestellt.
- 20 Ein geeignetes Herstellungsverfahren ist im experimentellen Teil beschrieben.

Geeignete Alkohole für die Herstellung der Verbindungen der Formel I sind beispielsweise n-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, n-Eikosanol, 25 n-Dokosanol, 2-Ethylhexanol, 2-Hexyldecanol und 2-Octyldodecanol.

- Die durch die Formel II definierten N-Alkylimide der Mercaptobernsteinsäure und der 2,3-Dimercaptobernsteinsäure können beispielsweise durch Umsetzung der mercaptosubstituierten Bernsteinsäuren, ihrer Ester oder Anhydride mit entsprechenden Alkylaminen erhalten werden. ...
- 30



Bezüglich der dabei einzuhaltenden Bedingungen wird auf Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 11/2, Stuttgart 1958, Seiten 4-9 und Seiten 20-25 sowie auf Methodicum Chemicum, Band 5, Stuttgart 1975, 5 Seiten 681 - 682. verwiesen. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung der mercaptosubstituierten Succinimide der Formel II ist im experimentellen Teil beschrieben.

Geeignete Alkylamine für die Herstellung der Verbindungen der Formel II sind beispielsweise n-Pentylamin, 10 n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, n-Eikosylamin, n-Dokosylamin, 2-Ethylhexylamin, 2-Hexyldecylamin und 2-Octyldecylamin.

Unter Metallseifen werden im Zusammenhang mit der Erfindung 15 fettsaure Salze des Calciums, Bariums, Zinks und Aluminiums verstanden. Diese Metallseifen leiten sich vorzugsweise von Fettsäuren mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen ab. Die Fettsäurekomponente kann dabei insbesondere aus Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, 20 Stearin- und Behensäure bestehen. Darüber hinaus kommen verzweigtkettige Fettsäuren wie 2-Ethylhexansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure und 2-Hexadecyleicodansäure und Hydroxyfettsäuren, beispielsweise 9, (10)-Hydroxystearinsäure und 9,10-Dihydroxystearinsäure, in Betracht. 25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können sowohl Salze einzelner Fettsäuren als auch Salze von Fettsäuregemischen enthalten, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden.

30 Als aromatische Metallcarboxylate kommen vor allem die Calcium-, Barium-, Zink- und Aluminiumsalze der Benzoesäure und substituierter Benzoesäuren, insbesondere alkylsubstituierter Benzoesäuren, in Betracht.

...

25.12.82

3247736

Patentanmeldung D 6682

- 1 - 9 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Als Metallphenolate kommen die Phenolate, Alkylphenolate und Naphthenate des Calciums, Bariums, Zinks und Aluminiums in Betracht. Auch sogenannte überbasische Phenolate oder Naphthenate sind brauchbare Zusätze.

- 5 Die stabilisierten Polyvinylchlorid-Formmassen enthalten in der Regel auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,02 bis 5 Gewichtsteile Verbindungen der Formeln I und II. Die Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylate und Metallphenolate können in Mengen von 0,05 bis 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Polymerisat anwesend sein.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung enthalten die Polyvinylchlorid-Formmassen auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,1 bis 3 Gewichtsteile Calciumseife und/oder 0,1 bis 3 Gewichtsteile Bariumseife und/oder 15 0,1 bis 3 Gewichtsteile Zinkseife, wobei sich die Seifen vorzugsweise von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten und der Gesamtanteil der Metallseifen normalerweise 3 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Polymerisat nicht übersteigt.

- 20 In vielen Fällen kann es günstig sein, den Polyvinylchlorid-Formmassen auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,2 bis 5 Gewichtsteile eines synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser enthaltenden, feinteiligen Natriumalumosilikats zuzusetzen, das bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung 25 0,7 - 1,1  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{SiO}_2$  hat.

Bei den oben definierten Natriumalumosilikaten handelt es sich um Zeolithe vom Typ NaA, die einen durchschnittlich wirksamen Porendurchmesser von 4 Å besitzen, weshalb sie auch als Zeolithe 4 A bezeichnet werden. Die 30 Verwendung dieser Zeolithe als Hilfsmittel bei der Verarbeitung von Thermoplasten ist bekannt, siehe beispielsweise

...

3247736

3247736

Patentanmeldung D 6682

-7-10-

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

weise US-PS 4 000 100 und EP-A-0027 588.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kommen synthetische Zeolithe des oben beschriebenen Typs zum Einsatz, in denen ein Teil der vorhandenen Natriumionen durch Calciumionen ersetzt ist. Dabei können Zeolithe zum Einsatz kommen, in denen die ursprünglich vorhandenen Natriumionen bis zu etwa 75 Molprozent gegen Calciumionen ausgetauscht sind. Solche gemischten Natrium-/Calciumalumosilikate können in einfacher Weise aus Natriumalumosilikaten vom Typ NaA durch mehrmalige Gleichgewichtseinstellung mit Calciumchloridlösung, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, erhalten werden. Die gemischten Natrium-/Calciumalumosilikate werden vorzugsweise im Gemisch mit Natriumalumosilikaten vom Typ NaA eingesetzt.

Neben den genannten Zusätzen können die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen Partialester aus Polyolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen und Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen als Gleitmittel mit stabilisierender Wirkung enthalten. Diese Partialester besitzen pro Molekül im Durchschnitt mindestens eine freie Polyol-Hydroxylgruppe und können durch Veresterung entsprechender Polyole mit Fettsäuren der angegebenen Kettenlänge - gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Veresterungskatalysatoren - hergestellt werden. Polyole und Fettsäuren werden dabei im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : (n-1) miteinander umgesetzt, wobei n die Anzahl der Hydroxylgruppen des Polyols bedeutet. Vorzugsweise setzt man die Komponenten in solchen Mengen ein, daß sich Partialester mit einer OH-Zahl zwischen 140 und 580, insbesondere zwischen 170 und 540 bilden. Das Reaktionsprodukt, das jeweils ein Estergemisch darstellt, soll eine Säurezahl unter 15, vorzugsweise unter 8, haben. Geeignete Polyolkomponenten sind Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butylenglykol-1,2,

...

25 10 30

3247736

Patentanmeldung D 6682

- 8 - 11 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- Butylenglykol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Trimethylolethan, Erythrit, Mannit und Sorbit, sowie insbesondere Glycerin, Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit. Als geeignete
- 5 Fettsäurekomponenten seien beispielsweise Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Behensäure genannt. Es können auch synthetische Fettsäuren der erwähnten Kohlenstoffzahl oder ungesättigte Fettsäuren, wie Ölsäure und Linolensäure, oder auch substituierte
  - 10 Fettsäuren, insbesondere hydroxylierte Säuren wie 12-Hydroxystearinsäure eingesetzt werden. Aus praktischen Gründen setzt man zumeist Gemische von Fettsäuren ein, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden.
  - 15 Die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen enthalten die Polyolpartialester in der Regel in Mengen von 0,2 bis 2,0 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Polymerisat.
  - 20 Die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen können weitere Hilfsstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, beispielsweise wachsartige Kohlenwasserstoffe wie Paraffine mit einem Erstarrungspunkt im Bereich von 45 bis 90 °C und/oder niedermolekulare Polyethylensorten, deren Erweichungspunkt unterhalb von 140 °C liegen soll.
  - 25 Zweckmäßigerweise werden diese wachsartigen Substanzen mit freien Fettsäuren kombiniert, wobei Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, bevorzugt werden. Besonders günstige Ergebnisse werden mit Palmitin- und
  - 30 Stearinsäure erhalten. Auch handelsübliche Fettalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen können in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten sein.

...

20.10.82

3247736

Patentanmeldung D 6682

- 8 - 12 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Als weitere Additive kommen bestimmte Polymerisate in Betracht, beispielsweise solche auf Basis von Methylmethacrylat, Methylmethacrylat/Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat/Acrylsäure und Butylmethacrylat/Styrol.

- 5 Derartige Polymerisate und Copolymerisate werden als flow promoter bezeichnet. Polymerisate aus Butylacrylat wirken bei der formgebenden Verarbeitung von Polyvinylchlorid-Formmassen auch als Trennmittel.

- 10 In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen Antioxydationsmittel enthalten. Hier kommen beispielsweise Diphenylolpropan, 2,5-Bis-(1,1-dimethylpropyl)-hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, Octadecyl-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-  
15 (5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan oder Dilaurylthiodipropionat in Betracht.

- Polyvinylchlorid-Formmassen, die für die Herstellung von Hohlkörpern und Folien bestimmt sind, können auf 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,5 bis 5 Gewichtsteile epoxy-  
20 diertes Sojaöl und 0,1 bis 0,8 Gewichtsteile höhermolekulares Esterwachs enthalten. Als hochmolekulare Esterwachse kommen Montanwachse, Paraffinoxydate und Komplexe-ster in Betracht.

- Die Basis der erfindungsgemäßen stabilisierten thermo-  
25 plastischen Formmassen besteht aus Homopolymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids. Die Mischpolymerisate enthalten wenigstens 50 Molprozent, vorzugsweise wenigstens 80 Molprozent Vinylchlorid. Die Polymerisate können auf beliebigem Wege, beispielsweise durch  
30 Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation her-

...

BAD ORIGINAL

gestellt worden sein. Ihr K-Wert kann zwischen etwa 35 und 80 liegen. In den Rahmen der Erfindung fallen auch Formmassen auf Basis von nachchloriertem Polyvinylchlorid sowie solche auf Basis von Harzgemischen, die überwiegend 5 Homopolymerisate oder Copolymerisate des Vinylchlorids enthalten. Der Begriff Polyvinylchlorid-Formmassen erfaßt erfindungsgemäß sowohl die zur Verformung bestimmten Halbfertigprodukte als auch aus diesen Massen beliebig geformte Artikel.

- 10 Die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen können durch Vermischen der Bestandteile in konventionellen Mischern vereinigt werden. Es ist dabei möglich, zunächst die verschiedenen Komponenten der Stabilisatorkombination miteinander zu vermischen 15 und dieses Gemisch dann mit dem Polyvinylchlorid-Basismaterial zu vereinigen.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatorkombinationen für Polyvinylchlorid-Formmassen bestehen im einfachsten Fall aus einem Primärstabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallseifen, aromatischen Metallcarboxylaten 20 und Metallphenolaten und einer Verbindung der Formel I oder II.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung sieht Stabilisatorkombinationen vor, in denen auf 1 Gewichtsteil der 25 Verbindungen der Formeln I und II 0,5 bis 10 Gewichtsteile Calciumseifen und/oder 0,5 bis 10 Gewichtsteile Bariumseifen und/oder 0,5 bis 10 Gewichtsteile Zinkseifen vorhanden sind, wobei sich die Seifen von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten. Der Gesamtanteil der 30 genannten Metallseifen soll dabei 20 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil Verbindungen der Formeln I und II nicht überschreiten.

...

Als weitere Grundkomponente der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombinationen kommen die bereits weiter oben beschriebenen Natriumalumosilikate in Betracht, die in Mengen von 0,2 bis 20 Gewichtsteilen auf 1 Gewichtsteil 5 Verbindungen der Formeln I und II vorhanden sein können.

Bevorzugt enthalten die Stabilisatorkombinationen wenigstens ein Gleitmittel aus der Gruppe der oben definierten Partialester aus Fettsäuren und Polyolen. Dabei kann der Partialester in Mengen von 0,2 bis 5 Gewichtsteile auf 10 1 Gewichtsteil Verbindungen der Formeln I und II vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatorkombinationen können gewünschtenfalls durch weitere Hilfsstoffe und Verarbeitungshilfsmittel für Polyvinylchlorid-Förmassen ergänzt 15 werden.

Die Stabilisatorkombinationen können durch einfaches mechanisches Vermischen der Bestandteile mit Hilfe von konventionellen Mischern erhalten werden. Bei der Herstellung fallen sie im allgemeinen als rieselfähige, 20 nichtstaubende Produkte an.

...

BeispieleHerstellung der Mercaptobernsteinsäuredialkylester

Eine Suspension von 500 g (3,3 Mol) Mercaptobernsteinsäure und 15 g Natriumhydrogensulfatmonohydrat in 1043 g 5 (6,6 Mol) n-Decanol wurde unter Rühren auf 70 °C erwärmt und 50 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten. Das entstehende Wasser wurde durch Anlegen eines schwachen Vakuums (etwa 40 mbar) entfernt. Anschließend wurde die Innentemperatur im Verlauf einer Stunde auf 80 °C 10 erhöht und die Mischung solange weitergerührt, bis die Wasserentwicklung (nach etwa 2 Stunden) beendet war. Das erhaltene Produkt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über 30 g Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde durch Erhitzen auf ca. 80 °C im Ölpumpenvakuum (ca. 15 0,4 mbar) im Verlauf von etwa 2 Stunden von Resten flüchtiger Bestandteile befreit und nach dem Abkühlen nochmals in der Kälte über 30 g Kieselgur filtriert. Es wurden 1334 g (44 % d. Th) Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester mit  $n_D^{25} = 1,4610$  erhalten.

20 Unter Verwendung von n-Hexanol und n-Octadecanol anstelle von Decanol wurde Mercaptobernsteinsäure-n-hexylester und Mercaptobernsteinsäuredi-n-octadecylester erhalten. 2,3-Dimercaptobernsteinsäuredi-n-hexylester wurde in analoger Weise aus 2,3-Dimercaptobernsteinsäure und n-Hexa- 25 mol hergestellt.

Herstellung eines Mercaptobernsteinsäurealkylamids

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Wasserabscheider wurden 40 g (0,264 Mol) Mercaptobernsteinsäure mit 41,5 g (0,264 Mol) n-Decylamin in 200 ml Mesi- 30 tylen in Gegenwart von 5 g eines Sulfonsäuregruppen enthaltenden Ionenaustauscherharzes (Levatit<sup>(R)</sup> S 100; Her-

...



3247736

3247736

Patentanmeldung D 6682

- 12 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

steller Bayer AG, Leverkusen n) unter Rühren solange zum Rückflußkochen erhitzt, bis sich die bei der Imidbildung zu erwartende Menge Reaktionswasser (ca. 9 ml) abgeschieden hatte. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde  
5 der Katalysator durch Filtration entfernt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Filtrat verblieben 68,4 g N-n-Decylmercaptosuccinimid als schwach gelb gefärbte, klare, viskose Flüssigkeit.

#### Herstellung und Prüfung der Walzfelle

- 10 In den Beispielen 1 bis 3 wurde die Wirkung der Stabilisatorkombinationen anhand der "statischen Thermostabilität" von Walzfellen geprüft. Zu diesem Zweck wurden Stabilisatorgemische enthaltende Polyvinylchloridformmassen auf einem Laborwalzwerk der Abmessung  
15 350 x 150 mm (Fa. Schwabenthan) bei einer Walzentemperatur von 170 °C und einer Walzendrehzahl von 30 Upm im Gleichlauf im Verlauf von 5 Minuten zu Prüffellen verarbeitet. Die circa 0,5 mm dicken Felle wurden zu quadratischen Probestücken mit 10 mm Kantenlänge zerschnitt-  
20 ten, die anschließend in einem Trockenschrank mit 6 rotierenden Horden (Heraeus FT 420 R) einer Temperatur von 180 °C ausgesetzt wurden. Im Abstand von 10 Minuten wurden Proben entnommen und deren Farbveränderung begutachtet.
- 25 In den nachfolgenden Tabellen I und II ist in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der jeweiligen Polyvinylchlorid-Formmasse zunächst die Prüfzeit angegeben, nach der die erste Verfärbung der Probestücke beobachtet wurde, und dann der Zeitraum, nachdem der Test wegen zu  
30 starker Verfärbung (Stabilitätsabbruch) beendet wurde. Wenn für die erste Verfärbung der Wert 0 angegeben ist, so bedeutet dies, daß bereits bei der Herstellung der

...

Walzfelle eine Verfärbung eintrat.

### Beispiel 1

Die thermoplastische Formmasse A (Vergleichszusammensetzung) wurde durch mechanisches Vermischen von

- 5 100 GT Suspensions-PVC (K-Wert 70; Vestolit<sup>(R)</sup>  
S 7054; Hersteller: Chemische Werke Hüls AG,  
Marl)  
0,2 GT Stearinsäure  
0,2 GT Paraffin, Smp. 71 °C  
10 0,5 GT Pentaerythritester der Stearinsäure  
(Molverhältnis 1:1,5; OH-Zahl 212)  
  
(GT = Gewichtsteile) mit einer Stabilisatorkombination  
A' aus  
  
1,0 GT Calciumstearat  
15 0,5 GT Zinkstearat

erhalten. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Formmassen B bis F wurde die Stabilisatormischung A' zu den Kombinationen B' bis F' durch folgende Zusätze abgewandelt:

- 20 In B': 0,5 GT 2,3-Dimercaptobernsteinsäuredi-n-hexyl-  
ester.  
In C': 0,5 GT Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester.  
In D': 0,5 GT Mercaptobernsteinsäuredi-n-octadecylester.  
In E': 0,5 GT N-n-Decylmercaptosuccinimid.  
25 In F': 0,5 GT Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester.  
1,0 GT Natriumalumosilikat.

In der Stabilisatorkombination F' wurde als Natriumalumosilikat ein feinteiliger, kristalliner, synthetischer Zeolith NaA mit dem Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = \dots$

0,9:1:2,04, Wasserg halt 19 Gewichtsprozent, eingesetzt.

Die Zusammensetzungen der auf diese Weise erhaltenen stabilisierten Polyvinylchlorid-Formmassen A bis F können der nachstehenden Tabelle I entnommen werden.

- 5 Die Formmassen A bis F wurden nach der oben beschriebenen Methode auf ihre statische Thermostabilität geprüft. Die dabei gefundenen Ergebnisse sind im unteren Teil der Tabelle I wiedergegeben.

...

3247736

Tabelle I

Bestandteil (GT)	Polyvinylchlorid-Formmassen					
	A	B	C	D	E	F
Suspensions-PVC	100	100	100	100	100	100
Stearinsäure	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pentaerythritstearinsäureester	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zinkstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Calciumstearat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Natriumalumosilikat	-	-	-	-	-	1,0
2,3-Dimercaptobernsteinsäuredi- n-hexylester	-	0,5	-	-	-	-
Mercaptobernsteinsäuredi-n-decyl- ester	-	-	0,5	-	-	0,5
Mercaptobernsteinsäuredi-n-- Octadecylester	-	-	-	0,5	-	-
N-n-Decylmercaptosuccinimid	-	-	-	-	0,5	-
erste Verfärbung (min)	0	20	30	30	30	40
Stabilitätsabbruch	40	50	60	60	60	100

Beispiel 2

Die thermoplastische Formmasse A aus Beispiel 1 wurde durch stabilisierende Zusätze zu den Polyvinylchlorid-Formmassen G bis L abgewandelt. Im einzelnen wurden auf

5 100 GT des Polymeren zusätzlich eingearbeitet:

In G: 1,0 GT Calciumstearat.

In H: 1,0 GT Calciumstearat,

0,5 GT Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester.

In I: 1,0 GT Calciumstearat,

10 2,0 GT Natriumalumosilikat.

In J: 1,0 GT Calciumstearat,

2,0 GT Natriumalumosilikat,

0,5 GT Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester.

In K: 1,0 GT Calciumstearat,

15 2,0 GT Na/Ca-Zeolith.

In L: 1,0 GT Calciumstearat,

1,0 GT Natriumalumosilikat,

2,0 GT Na/Ca-Zeolith,

0,5 GT Mercaptobernsteinsäure-di-n-decylester.

20 In die Formmassen I, J und L wurde als Natriumalumosilikat ein feinteiliger, kristalliner, synthetischer Zeolith NaA mit dem Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,9:1:2,04$  und einem Wassergehalt von 19 Gewichtsprozent eingesetzt.

Der in den Formmassen K und L verwendete Na/Ca-Zeolith

25 hatte die Zusammensetzung (in Gewichtsprozent): 13 %  $\text{CaO}$ ; 3,7 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 29,0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 34,1 %  $\text{SiO}_2$ ; 19,8 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Es handelt sich dabei um einen Zeolith NaA, in dem die Natriumionen durch mehrmaliges Äquilibrieren mit 15 bzw. 7,5 gewichtsprozentigen Calciumchloridlösungen bei 80 °C zum

30 Teil durch Calciumionen ersetzt worden waren.

...

Die Zusammensetzungen der erhaltenen stabilisierten Polyvinylchlorid-Formmassen G bis L sind in der nachstehenden Tabelle II angegeben. Bei den Polyvinylchlorid-Formmassen G, I und K handelt es sich um Vergleichszusammensetzungen.

- 5 Die Formmassen G bis L wurden nach der oben beschriebenen Methode auf ihre statische Thermostabilität geprüft. Die gefundenen Prüfungsergebnisse sind im unteren Teil der Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II

B standteil (GT)	Polyvinylchlorid-Formmassen					
	G	H	I	J	K	L
Suspensions-PVC	100	100	100	100	100	100
Stearinsäure	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pentaerythritstearinsäureester	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zinkstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Calciumstearat	1,0	1,0	-	-	-	-
Na-Zeolith	-	-	2,0	2,0	-	1,0
Na/Ca-Zeolith	-	-	-	-	2,0	2,0
Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester	-	0,5	-	0,5	-	0,5
Erste Verfärbung (min)	0	30	0	40	10	20
Stabilitätsende (min)	40	60	80	100	10	110

Beispiel 3

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde die Stabilisatorkombination M' mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 5     2 GT Zinkstearat
- 6 GT Bariumstearat
- 1 GT Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester.

Zur Herstellung der PVC-Formmasse M wurden

- 100 GT Suspensions-PVC (K-Wert 70; Vinnol<sup>(R)</sup> H 70 F,  
Hersteller: Wacker Chemie, München)
- 50 GT Di-2-ethylhexylphtalat
- 2 GT epoxidiertes Sojaöl
- 0,9 GT Kombination M'

miteinander vermischt. Bei der Prüfung der erhaltenen

- 15 Formmasse nach der oben angegebenen Methode trat der Stabilisatorabbruch nach 50 Minuten Prüfdauer ein.

- Vergleichsversuch: Wurde in der Rezeptur der Kombination M der Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester weggelassen, so trat bei sonst gleicher Verfahrensweise das Stabili-
- 20 tätsende schon nach 40 Minuten ein.



PTO 03-2923

CY=DE DATE=19840705 KIND=A1  
PN=3 247 736

STABILIZED POLYVINYL CHLORIDE MOLDING COMPOUNDS  
[Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen]

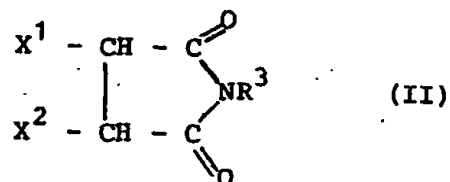
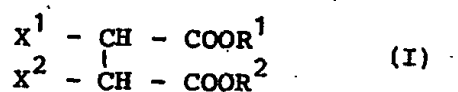
Horst Upadek, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. May 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19) :	DE
DOCUMENT NUMBER	(11) :	3247736
DOCUMENT KIND	(12) :	A1
	(13) :	PUBLISHED APPLICATION
PUBLICATION DATE	(43) :	19840705
PUBLICATION DATE	(45) :	
APPLICATION NUMBER	(21) :	P3247736.8
APPLICATION DATE:	(22) :	19821223
ADDITION TO	(61) :	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51) :	C08L 27/06; C08K 5/10; C08K 5/20; C08K 5/37
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52) :	
PRIORITY COUNTRY	(33) :	
PRIORITY NUMBER	(31) :	
PRIORITY DATE	(32) :	
INVENTOR	(72) :	UPADEK, HORST; ERWIED, WERNER; WEGEMUND, BERND
APPLICANT	(71) :	HENKEL KGAA
TITLE:	(54) :	STABILIZED POLYVINYL CHLORIDE MOLDING COMPOUNDS
FOREIGN TITLE	[54A] :	STABILISIERTE POLYVINYLCHLORID-FORMMASSEN

1. Stabilized polyvinyl chloride molding compounds containing, at least, one compound of the Formulas I and II,



in which  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$ , independent of one another, mean hydrogen or the SH group, whereas, at least, one of the substituents  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$  represents an SH group, and in which  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , and  $\text{R}^3$  mean straight-chained or branched alkyl residues with 5 - 22 carbon atoms.

2. Stabilized polyvinyl chloride molding compounds, in accordance with Claim 1, containing standard lubricants and other standard processing aids, as well as a stabilizer combination of (1) primary stabilizers selected from the group consisting of metal soaps, aromatic metal carboxylates, and metal phenolates, as well as (2) costabilizers, characterized in that they contain compounds of the Formulas I and II as costabilizers.

3. Stabilized polyvinyl chloride molding compounds, in accordance with Claims 1 and 2, characterized in that they contain 0.2 to 5 parts

---

\*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

by weight of compounds of the Formulas I and II to 100 parts by weight of polymerisate.

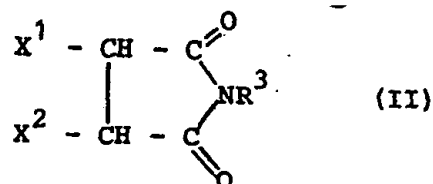
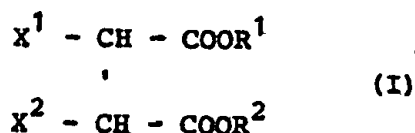
4. Stabilized polyvinyl chloride molding compounds, in accordance with Claims 1 - 3, characterized in that, in the Formulas I and II,  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  represent straight-chained alkyl residues with 6 - 18 carbon atoms. /2

5. Stabilized polyvinyl chloride molding compounds, in accordance with Claims 1 - 4, characterized in that they contain 0.1 to 3 parts by weight of calcium soaps, and/or 0.1 to 3 parts by weight of barium soaps, and/or 0.1 to 3 parts by weight of zinc soaps to 100 parts by weight of polymerisate, whereas the soaps are derived from fatty acids with 8 to 22 carbon atoms.

6. Stabilized polyvinyl chloride molding compounds, in accordance with Claims 1 - 5, characterized in that they contain 0.2 to 5 parts by weight of a synthetic, crystalline, finely particled sodium aluminosilicate which is bound with 13 to 25 wt.% of water, that, - relative to the anhydrous form - has the composition  $0.78 \text{ to } 1.1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.3 - 2.4 \text{ SiO}_2$  to 100 parts by weight of polymerisate.

7. Stabilized polyvinyl chloride molding compounds, in accordance with Claim 6, characterized in that a portion of the sodium ions in the sodium aluminosilicate are substituted by calcium ions.

8. Stabilizer combination for polyvinyl chloride molding compounds



/3

in which  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$ , independent of one another, mean hydrogen or the SH group, whereas, at least, one of the substituents  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$  represents an SH group, and in which  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , and  $\text{R}^3$  mean straight-chained or branched alkyl residues with 5 to 22 carbon atoms.

9. Stabilizer combination, in accordance with Claim 8, characterized in that, in the Formulas I and II,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , and  $\text{R}^3$  mean straight-chained alkyl residues with 6 to 18 carbon atoms.

10. Stabilizer combination, in accordance with Claims 8 and 9, characterized in that they contain 0.5 to 10 parts by weight of calcium soaps, and/or 0.5 to 10 parts by weight of barium soaps, and/or 0.5 to 10 parts by weight of zinc soaps to 1 part of weight of the compounds of the Formulas I and II, whereas the soaps are derived from fatty acids with 8 to 22 carbon atoms.

11. Stabilizer combination, in accordance with Claims 8 - 11, characterized in that they contain 0.2 to 20 parts by weight of a

synthetic, crystalline, finely particled sodium aluminosilicate which - relative to the anhydrous form - has the composition 0.7 to 1.1 Na<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 1.3 - 2.4 SiO<sub>2</sub> to 1 part by weight of the compounds of the Formulas I and II.

12. Stabilizer combination, in accordance with Claim 11, characterized in that a portion of the sodium ions in the sodium aluminosilicate are substituted by calcium ions.

The invention relates to stabilized thermoplastic molding compounds on the basis of polyvinyl chloride, or polymerisates which essentially contain vinyl chloride. /4

In the formative processing of thermoplastic polymerisates into pipes, bottles, profiles, foils, and similar items, for instance, by extrusion, injection molding, blow molding, deep-drawing, and calendering, a degradation of the plastic material can easily occur due to the high temperatures which arise in this process. This results in undesirable discolorations and in a diminution of mechanical properties.

For that reason, stabilizers are added to the polymerisates before they are hot-formed which will counteract such a degradation. For mixed polymerisates which essentially contain vinyl chloride, inorganic and organic lead salts, organic antimony compounds, organotin compounds, such as cadmium/barium carboxylates and phenolates are used as heat stabilizers. The mentioned metal compounds are usually described as primary stabilizers; to improve their effectiveness, secondary or costabilizers are frequently added to them. Further details concerning

the vinyl chloride polymerisates can be derived from the pertinent literature, for instance, the Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 12, New York, London, Sydney, Toronto 1970, pages 737 to 768.

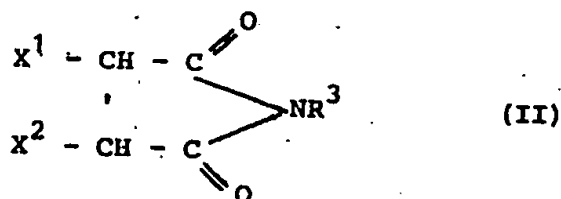
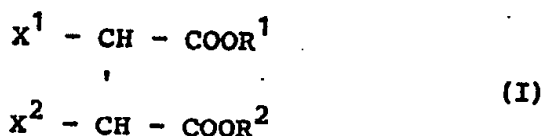
In practice, the mentioned stabilizers exhibit an absolutely satisfactory effect. However, there are certain concerns against the 5 use of lead, antimony, and cadmium compounds, particularly, those of a toxicological nature. A number of organotin compounds are toxicologically harmless, but their high price stands in the way of their use on a broad scale. For this reason, for a long time, the quest has been to replace these compounds with less questionable and more economical substances.

In this context, people have gone over to using fatty acid salts, aromatic carboxylates, and phenolates of the metals calcium, barium, zinc, and aluminum as primary stabilizers which, possibly, are supplemented with costabilizers, such as, e.g., organic phosphites, imino compounds, epoxy compounds, multivalent alcohols, or 1,3-diketones. However, these newer stabilizer systems are more or less plagued by the deficiency that they impart the molding compounds which are to be stabilized with too little initial stability and/or too little long-term stability. Therefore, there is a need for substances with the assistance of which the initial and/or the long-term effect of such stabilizer systems can be decisively improved.

It has been found that, dialkyl esters and alkylimides of the mercaptosuccinic acid and of 2,3-dimercaptosuccinic acid can be

successfully used in the stabilization of polyvinyl chloride molding compounds. In particular, it has been found that these mercapto compounds are capable of enhancing the stabilizing effect of primary stabilizers on the basis of soaps, aromatic carboxylates, and phenolates of the metals calcium, barium, zinc, and aluminum, to an unforeseeable degree, whereas, most of all, the favorable effect of the mercapto compounds on the initial stability of the polyvinyl chloride molding compounds must be emphasized.

Accordingly, the subject of the invention are polyvinyl chloride /6 molding compounds which contain, at least, one compound of the Formulas I and II



in which  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$ , independent of one another, mean hydrogen or the SH group, whereas, at least, one of the substituents  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$  represents an SH group, and in which  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , and  $\text{R}^3$  mean straight-chained or branched alkyl residues with 5 - 22 carbon atoms.

In particular, the subject of the invention also includes stabilized molding compounds which, apart from containing standard lubricants and other standard processing aids, also contain a stabilizer combination



of (1) primary stabilizers selected from the group consisting of metal soaps, aromatic metal carboxylates, and metal phenolates, as well as (2) costabilizers, characterized in that they contain compounds of the Formulas I and II as costabilizers.

Moreover, the subject of the invention includes stabilizer combinations for polyvinyl chloride molding compounds which contain primary stabilizers selected from the group comprised of metal soaps, aromatic metal carboxylates, and metal phenolates, and, at least, one compound of the Formulas I and II as costabilizers, and, possibly, standard lubricants and other standard processing aids. /7

In preferred configurations, the polyvinyl chloride molding compounds or stabilizer combinations contain compounds of Formulas I and II in which  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  signify straight-chained alkyl residues with 6 to 18 carbon atoms.

The compounds of Formulas I and II represent known substances which can be obtained with standard organic synthesis methods.

The dialkyl esters of mercaptosuccinic acid and 2,4-dimercaptosuccinic acid which are defined by Formula I are expediently produced through the esterification of the mercapto-substituted succinic acids with straight-chained and branched alkanols with 5 to 22 carbon atoms, possibly, in the presence of esterification catalysts in accordance with the standard methods for the esterification of carboxylic acids with alcohols (in this regard, for instance, see Houben-Weyl: Methods of Organic Chemistry, 4th Edition, Volume 8, Stuttgart 1952, pages 516 -

528). An appropriate production method is described in the experimental section.

Appropriate alcohols for the preparation of the compounds of Formula I, for instance, include n-pentanol, n-hexanol, n-octanol, n-decanol, n-undecanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, n-eikosanol, n-dokosanol, 2-ethyl hexanol, 2-hexyl decanol, and 2-octyl dodecanol.

The N-alkylamides of the mercaptosuccinic acid and of the 2,3-dimercaptosuccinic acid which are defined by Formula II can, for instance, be obtained through a conversion of the mercapto-substituted succinic acids, their esters, or anhydrides, with appropriate alkylamines.

With regard to the conditions which must be observed in this /8 process, reference is made to Houben-Weyl: Methods of Organic Chemistry, 4th Edition, Volume 11/2, Stuttgart 1958, pages 4-9, and pages 20-25, as well as to Methodicum Chemicum, Volume 5, Stuttgart 1975, pages 681 - 682. An appropriate method for the preparation of mercapto-substituted succinimides of Formula II are described in the experimental section.

Appropriate alkylamines for the preparation of the compounds of Formula II, for instance, include n-pentylamine, n-hexylamine, n-octylamine, n-decylamine, n-dodecylamine, n-tetradecylamine, n-hexadecylamine, n-octadecylamine, n-eikosylamine, n-dokosylamine, 2-ethyl hexyl amine, 2-hexyl-decyl amine, and 2-octyl decyl amine.

In the context of the invention, metal soaps are considered fatty acid soaps of calcium, barium, zinc, and aluminum. Preferably, these metal soaps are derived from fatty acids with 8 to 36 carbon atoms. The fatty acid component may, particularly, consist of caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic, stearic, and behenic acid. Moreover, fatty acids with branched chains, such as 2-ethylhexanoic acid, 2-octyldodecanoic acid, 2-dodecyl hexadecanoic acid, 2-tetradecyloctadecanoic acid, and 2-hexadecyl eicosanoils acid, 2-tetradecyloctadecanoic acid, and 2-hexadecyl eiconasoils acid, and hydroxy fatty acids, for instance, 9,(10)-hydroxystearic acid, and 9,10-dihydroxystearic acid. The compositions in accordance with the invention may contain both salts of individual fatty acids and salts of fatty acid mixtures, as they are derived from natural fats and oils.

Above all, calcium, barium, zinc, and aluminum salts of benzoic acid and substituted benzoic acid, particularly, alkyl-substituted benzoic acids, are considerations as aromatic metal carboxylates.

Considerations as metal phenolates include phenolates, alkyl phenolates, and napthenates of calcium, barium, zinc, and aluminum. So-called overbased phenolates or naphthemates are also usable additives. /9

As a rule, the stabilized polyvinyl chloride molding compounds contain 0.02 to 5 parts by weight of compounds of the Formulas I and II to 100 parts by weight of polymerisate. The metal soaps, aromatic metal carboxylates, and metal phenolates may be present in quantities of 0.05 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of polymerisate.

In a special configuration of the invention, the polyvinyl chloride molding compounds contain 0.1 to 3 parts by weight of calcium soap, and/or 0.1 to 3 parts by weight of barium soap, and/or 0.1 to 3 parts by weight of zinc soap to 100 parts by weight of polymerisate, whereas the soaps, preferably, are derived from fatty acids with 8 to 22 carbon atoms, and the total percentage of metal soaps normally will not exceed 3 parts by weight per 100 parts by weight of polymerisate.

In many cases, it may be favorable to add 0.2 to 5 parts by weight of a synthetic, crystalline, finely particled sodium aluminosilicate which contains 13 to 25 weight percent of bound water which - relative to the anhydrous form - has the composition  $0.7 - 1.1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.3 - 2.4 \text{ SiO}_2$  to 100 parts by weight of polymerisate.

The above-defined sodium aluminosilicates are zeolites of the NaA type which have an average effective pore diameter of 4 Å which is why they are described as zeolites 4 A. The use of these zeolites as auxiliaries in the processing of thermoplastics is known to the art, for instance, see US-PS 4 000 100 and EP-A-0027 588. /10

In a preferred configuration of the invention, synthetic zeolites of the above-described type are used in which a portion of the sodium ions which are present are substituted by calcium ions. In this process, zeolites can be used in which up to about 75 mol percent of the originally present sodium ions are exchanged for calcium ions. Such mixed sodium-/calcium aluminosilicates can simply be obtained from sodium aluminosilicates of the NaA type by adjusting the balance with a calcium

chloride solution, preferably, at an elevated temperature. The mixed sodium-/calcium aluminosilicates are preferably used in a mixture with sodium aluminosilicates of the NaA type.

Apart from the mentioned additives, the polyvinyl chloride molding compounds in accordance with the invention may contain partial esters from polyols with 2 to 6 carbon atoms as lubricants with a stabilizing effect. On average, these partial esters possess, at least, one free polyol hydroxyl group per molecule, and can be prepared through the esterification of appropriate polyols with fatty acids of the specified chain length - possibly in the presence of standard esterification catalysts. In this process, polyols and fatty acids are converted with each other in the molar ratio of 1 : 1 to 1 : (n-1), whereas n signifies the number of the hydroxyl groups of the polyol. Preferably, the components are used in such quantities that partial esters with an OH number between 140 and 580, particularly, between 170 and 540, are formed.

The reaction product which, respectively, represents an ester mixture, shall have an acid number below 15, preferably, below 8. Appropriate polyol components include ethylene glycol, propylene glycol-1,2, propylene glycol-1,2, butylenes glycol-1,2, butylene glycol-1,4, hexanediol-1,6, neopentyl glycol, trimethylolethane, erythritite, /11 mannite, and sorbitol, as well as, particularly, glycerin, trimethylol propane, ditrimethylol propane, pentaerythritite, and dipentaerythritite. Caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic, stearic, and behenic acid should be mentioned as appropriate fatty acid

components. Synthetic fatty acids of the mentioned carbon number or unsaturated fatty acids, such as oleic acid and linolenic acid, or, also, substituted fatty acids, particularly, hydroxylated acids, such as 12-hydroxy stearic acid, may be used as appropriate fatty acid components. For practical reasons, mixtures of fatty acids are used in most cases, as they are derived from natural fats and oils.

As a rule, the polyvinyl chloride molding compounds in accordance with the invention contain the polyol partial esters in quantities of 0.2 to 2.0 parts by weight to 100 parts by weight of polymerisate.

The polyvinyl chloride molding compounds may contain additional auxiliaries and processing aids, for instance, waxy carbons, such as paraffins, with a solidification point in the range from 45 to 90°C, and/or low-molecular types of polyethylene, the softening point of which is to be below 140°C. Expediently, these waxy substances are combined with free fatty acids, whereas fatty acids with 12 to 22 carbon atoms, as they are accessible from natural fats and oils, are preferred. Particularly favorable results are obtained with palmitic and stearic acid. Even standard commercially available fatty alcohols with 12 to 22 carbon atoms can be contained in the thermoplastic molding compounds in accordance with the invention.

Certain polymerisates may be considered as additional additives, /12 for instance, those on the basis of methylmethacrylate, methylmethacrylate/butylacrylate, ethylacrylate, methylmethacrylate/acrylic acid, and butylmethacrylate/styrene.

These kinds of polymerisates and copolymerisates are described as flow promoters. Polymerisates of butylacrylate act as separating agents in the formative processing of polyvinyl chloride molding compounds.

In certain cases, it may be of advantage if the polyvinyl chloride molding compounds contain antioxidants. These may, for instance, include diphenyl propane, 2,5-bis-(1,1-dimethylpropyl)-hydroquinone, 2,6-di-tert.-butyl-4-methyl phenol, octadecyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate, 1,1,3-tris-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butane, or dilaurylthiodipropionate.

Polyvinyl molding compounds intended for the production of hollow structures and foils may contain 0.5 to 5 parts by weight of epoxidized soybean oil and 0.1 to 0.8 parts by weight of higher-molecular ester wax to 100 parts by weight of polymerisate. Lignite wax, paraffin oxidates, and complex esters are considerations as high-molecular ester waxes.

The basis of the stabilized thermoplastic molding compounds in accordance with the invention consists of homopolymerisates or mixed polymerisates of vinyl chloride. The mixed polymerisates contain, at least, 50 mol percent, preferably, at least, 80 mol percent vinyl chloride.

The polymerisates can be produced in any way desired, for instance, through a suspension, emulsion, or block polymerization. The K value /13 may be between about 35 and 80. Molding compounds on the basis of postchlorinated polyvinyl chloride, as well as those on the basis of a resin mixture which predominantly contain homopolymerisates or

copolymerisates of vinyl chloride, also fall within the framework of the invention. In accordance with the invention, the term polyvinyl chloride molding compounds includes both the semi-finished products which are intended for the formative process, as well as the items which are molded from these compounds as desired.

The individual components of the polyvinyl chloride molding compounds in accordance with the invention can be combined by mixing the components in conventional mixers. In this process, it is possible to initially mix the various components of the stabilizer combination with each other, and to then combine this mixture with the polyvinyl chloride base material.

In the simplest scenario, the stabilizer combination for polyvinyl chloride molding compounds in accordance with the invention is comprised of a primary stabilizer which is selected from the group which consists of metal soaps, aromatic metal carboxylates, and metal phenolates, and a compound of Formula I or II.

A special configuration of the invention provides for stabilizer combinations in which 0.5 to 10 parts by weight of calcium soaps, and/or 0.5 to 10 parts by weight of barium soaps, and/or 0.5 to 10 parts by weight of zinc soaps are present to 1 part by weight of the compounds of Formula I and II, whereas the soaps are derived from fatty acids with 8 to 22 carbon atoms. The total percentage of the mentioned metal soaps shall not exceed 20 parts by weight per 1 part by weight of compounds of the Formulas I and II.



Another option of a base component of the stabilizer combination /14 in accordance with the invention are the sodium aluminosilicates which were already mentioned further above which may be present in quantities of 0.2 to 20 parts by weight to 1 part by weight of compounds of the Formulas I and II.

Preferably, the stabilizer combinations contain, at least, one lubricant from the group of the above-defined partial esters from fatty acids and polyols. The partial ester may be present in quantities from 0.2 to 5 parts by weight to 1 part by weight of compounds of the Formulas I and II.

The stabilizer combinations in accordance with the invention may, if desired, also be supplemented by additional auxiliaries and processing aids for polyvinyl chloride molding compounds.

The stabilizer combinations can be obtained by simply mechanically mixing the components with the assistance of conventional mixers. In general, they occur as free-flowing, non-dusty products during the production process.

#### Examples

/15

#### Preparation of mercaptosuccinic acid dialkyl esters

A suspension of 500 g (3.3 mol) of mercaptosuccinic acid and 15 g of sodium hydrogen sulfate monohydrate in 1,043 g (6.6 mol) of n-decanol was heated to 70°C under agitation, and kept at this temperature for 50 minutes. The created water was removed by applying a faint vacuum (approx. 40 mbar). Subsequently, the inside temperature was increased to 80°C

over the course of one hour, and the mixture was continuously agitated until the water development had ended (after about 2 hours). The product obtained was cooled to room temperature and filtrated over 30 g of diatomite. The filtrate was freed from residues of volatile components by heating it to about 80°C in an oil pump vacuum (about 0.4 mbar) over the course of approximately 2 hours, and, after cooling, it was again filtrated over 30 g of diatomite in the cold. 1334 g (44% of theory) of mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester with  $n_D^{25} = 1.4610$  were obtained.

By using n-hexanol and n-octadecanol in the place of decanol, mercaptosuccinic acid-n-hexyl ester and mercaptosuccinic acid di-n-octadecyl ester was obtained. 2,3-dimercaptosuccinic acid, di-n-hexyl ester was produced from 2,3-dimercaptosuccinic acid and n-hexanol in an analogue manner.

#### Production of a mercaptosuccinic acid alkyl amide

In a three-neck flask with a stirrer, reflux cooler, and water separator 40 g (0.264 mol) of mercaptosuccinic acid are heated with 41.5 g (0.264 mol) of n-decylamine in 200 ml of mesitylene in the presence of 5 g of an ion exchanger resin (Levatite<sup>(R)</sup> S 100; manufacturer Bayer AG, Leverkusen) containing sulfonic acid groups, under agitation /16 until reflux boiling until the reaction water (about 9 ml) which is expected with the imide formation has separated. The catalyst was removed from the cooled reaction mixture through filtration. After the solvent is has been distilled off from the filtrate, 68.4 g of

N-n-decylmercaptosuccinimide remained behind as a faintly yellowish, clear, viscous fluid.

#### Production and testing of rough sheet

In Examples 1 to 3, the effect of the stabilizer combination was tested by means of the "static thermostability" of rough sheets. For this purpose, polyvinyl chloride molding compounds containing stabilizer mixtures were processed into test sheets on a laboratory rolling mill of the dimensions 350x150 mm (Schwabenthian Corp.) at a roller temperature of 170°C, and a roller speed of 30 rpm in synchronism over the course of 5 minutes. The sheets which were about 0.5 mm thick were cut into square test pieces with an edge length of 10 mm which were subsequently exposed to a temperature of 180°C in a drying cabinet with 6 rotating trays (Heraeus FT 420 R) at a temperature of 180°C. Samples were extracted at 10-minute intervals, and their change of coloration was inspected.

The following Tables I and II show the test period after which the first discoloration of the test pieces was observed depending upon the composition of the respective polyvinyl chloride molding compound, and then, the time is shown after which the test was ended due to an excessive discoloration (stability interruption). If 0 is stated for the first discoloration, this means that a discoloration already occurred during the production of the rough sheets.

/17

### Example 1

The thermoplastic molding compound A (comparison composition) was obtained by mechanically mixing

100 PW suspension-PVC (K value 70; Vestolit<sup>(R)</sup> S 7054;

Manufacturer Chemical Works Hüls AG, Marl)

0.2 PW stearic acid

0.2 PW paraffin, melting point 71°C

0.5 PW pentaerythritite ester of stearic acid (molar ratio 1:1.5; OH number 212)

(PW = parts by weight) with a stabilizer combination A' of

1.0 PW calcium stearate

0.5 PW zinc stearate.

To produce the polyvinyl chloride molding compounds B to F in accordance with the invention, the stabilizer mixture A' to the combinations B' to F' was varied by means of the following additives:

In B': 0.5 PW 2,3-dimercaptosuccinic acid di-n-hexyl ester.

In C': 0.5 PW mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester.

In D': 0.5 PW mercaptosuccinic acid di-n-octadecyl ester.

In E': 0.5 PW N-n-decylmercaptosuccinimide.

In F': 0.5 PW mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester.

1.0 PW sodium aluminosilicate.

A finely particled, crystalline, synthetic zeolith NaA with the molar ratio  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0.9:1:2.04$ , water content 19 wt. percent, /18 was used in the stabilizer combination F' as the sodium aluminosilicate.

The composition of the stabilized polyvinyl chloride molding compounds A to F which are obtained in this manner can be derived from the following Table I.

The molding compounds A to F were tested for their static thermostability in accordance with the above-described method. The results found are reflected in the lower portion of Table I.

Table I

/19

Bestandteil (GT)	Polyvinylchlorid-Formmassen					
	A	B	C	D	E	F
Suspensions-PVC	100	100	100	100	100	100
Stearinsäure	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pentaerythritstearinsäureester	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zinkstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Calciumstearat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Natriumalumosilikat	-	-	-	-	-	1,0
2,3-Dimercaptobernsteinsäuredi-n-hexylester	-	0,5	-	-	-	-
Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester	-	-	0,5	-	-	0,5
Mercaptobernsteinsäuredi-n-octadecylester	-	-	-	0,5	-	-
N-n-Decylmercaptosuccinimid	-	-	-	-	0,5	-
erste Verfärbung (min)	0	20	30	30	30	40
Stabilitätsabbruch	40	50	60	60	60	100

Table 1

Key:

Bestandteil (GT) = Component (PW)

Polyvinylchlorid-Formmassen = Polyvinyl chloride molding compounds

Suspensions-PVC = Suspension PVC

Stearinsäure = Stearic acid

Paraffin = Paraffin

Pentaerythritstearinsäureester = Pentaerythritite stearic acid ester

Zinkstearat = Zinc stearate

Calciumstearat = Calcium stearate

Natriumalumosilikat = Sodium alumosilicate

2,3-Dimercaptobernsteinsäuredi-n-hexylester = 2,3-dimercaptosuccinic acid di-n-hexyl ester

Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester = Mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester

Mercaptobernsteinsäuredi-n-octadecylester = Mercaptosuccinic acid-n-octadecyl ester

N-n-Decylmercaptosuccinimid = N-n-decylmercaptosuccinimide

erste Verfärbung (min) = First discoloration (min)

Stabilitätsabbruch = Stability interruption

Example 2

/20

The thermoplastic molding compound A from Example 1 was varied by means of stabilizing additives to the polyvinyl chloride molding compounds G to L. In detail, the following was worked in to 100 PW of the polymer:

In G: 1.0 PW calcium stearate

In H: 1.0 PW calcium stearate

0,5 PW mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester.

In I: 1.0 PW calcium stearate.

2.0 PW sodium alumosilicate.

In J: 1.0 PW calcium stearate,

2.0 PW sodium alumosilicate,

0.5 PW mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester.

In K: 1.0 PW calcium stearate,

2.0 PW Na/Ca zeolith.

In L: 1.0 PW calcium stearate,

1.0 PW sodium aluminosilicate,

2.0 PW Na/Ca zeolith,

0.5 PW mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester.

A finely particled, crystalline, synthetic zeolith NaA with the molar ratio  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0.9:1:2.04$  and a water content of 19 weight percent was used in the molding compounds I, J, and L as the sodium aluminosilicate.

The Na/Ca zeolith which was used in the molding compounds K and L had the composition (in weight percent): 13% CaO; 3.7%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 29.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 34.1%  $\text{SiO}_2$ ; 19.8%  $\text{H}_2\text{O}$ . This is a zeolith NaA in which the sodium ions were, in part, replaced by calcium ions by equilibrating several times with 15 or 7.5 weight percent calcium chloride solutions at 80°C.

The compositions of the stabilized polyvinyl chloride molding /21 compounds G to L which were obtained are shown in the following Table II. The polyvinyl chloride molding compounds G, I, and K are comparison compositions.

The molding compounds G to L were tested for their static thermostability in accordance with the above-described method. The test results found are reflected in the lower part of Table II.



Table II

/22

Bestandteil (GT)	Polyvinylchlorid-Formmassen						
	G	H	I	J	K	L	
Suspensions-PVC	100	100	100	100	100	100	
Stearinsäure	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Paraffin	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Pentaerythritatearinsäureester	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Zinkstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Calciumstearat	1,0	1,0	-	-	-	-	
Na-Zeolith	-	-	2,0	2,0	-	1,0	
Na/Ca-Zeolith	-	-	-	-	2,0	2,0	
Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester	-	0,5	-	0,5	-	0,5	
Erste Verfärbung (min)	0	30	0	40	10	20	
Stabilitätsende (min)	40	60	80	100	10	110	

## Table 2

### Key:

Bestandteil (GT) = Component (PW)

Polyvinylchlorid-Formmassen = Polyvinyl chloride molding compounds

Suspensions-PVC = Suspension PVC

Stearinsäure = Stearic acid

Paraffin = Paraffin

Pentaerythritstearinsäureester = Pentaerythritite stearic acid ester

Zinkstearat = Zinc stearate

Calciumstearat = Calcium stearate

Na-Zeolith = Na zeolith

Na/Ca-Zeolith = Na/Ca zeolith

Mercaptobernsteinsäuredi-n-decylester = Mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester

Erste Verfärbung (min) = First discoloration (min)

Stabilitätsende (min) = Stability end (min)

### Example 3

/23

By mechanically mixing the components, the stabilizer combination M' was produced with the following composition:

2 PW zinc stearate

6 PW barium stearate

1 PW mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester.

To produce the PVC molding compound M,

100 PW suspension PVC (K value 70; Vinnol<sup>(R)</sup> H 70 F, Manufacturer:

Wacker Chemie, Munich)

50 PW di-2-ethyl hexyl phthalate

2 PW epoxidized soybean oil

0.9 PW combination M'

were mixed with each other. After the testing of the molding compound obtained in accordance with the stated method, the stabilizer interruption occurred after a test period of 50 minutes.

Comparison test: When the mercaptosuccinic acid di-n-decyl ester was left out of the recipe of the combination M, the stability end already occurred after 40 minutes while the procedure remained the same otherwise.